



CT/FR00/00382

REC'D 08 MAR 2000

WIPO

PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **07 FEV. 2000**

**DOCUMENT DE
PRIORITE**
PRESENTE OU TRANSMIS
CONFORMEMENT A LA REGLE
17.1.a) OU b)

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES **22 FEV 1999**

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL **9902151**

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT : 75 **75 INPI PARIS**

DATE DE DÉPÔT **22 FEV 1999**

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

Mme Claude TREUIL

ELF ATOCHEM S.A.

Département Propriété Industrielle

Cours Michelet - LA DEFENSE 10

92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX

n° du pouvoir permanent références du correspondant téléphone

AM 1429

0149007712

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention

☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité

☐ transformation d'une demande
de brevet européen

demande initiale

☐ brevet d'invention

☐ certificat d'utilité n°

date

Établissement du rapport de recherche

☐ différé

☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui

☐ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

ADSORBANTS ZEOLITIQUES AGGLOMERES A FAIBLE TAUX DE LIANT INERTE, LEUR PROCEDE D'OBTENTION
ET LEURS UTILISATIONS.

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

(1) CECA S.A.

(2) INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE

Forme juridique

S.A.

Nationalité (s) : FRANCAISE

Adresse (s) complète (s)

(1) 4 - 8 cours Michelet
92800 PUTEAUX

(2) 1 - 4 avenue de Bois Préau
92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX

Pays : FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui

☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois

☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS

antérieures à la présente demande n°

date

n°

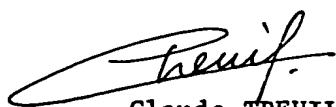
date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire)

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI



Claude TREUIL 422 5/PP. 350



DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08

AM1429

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

P 990 2151

TITRE DE L'INVENTION : ADSORBANTS ZEOLITIQUES AGGLOMERES A FAIBLE TAUX DE LIANT INERTE;
LEUR PROCEDE D'OBTENTION ET LEURSUTILISATIONS.

LE(S) SOUSSIGNÉ(S) (1) CECA S.A.
4 - 8 cours Michelet
92800 PUTEAUX
FRANCE

(2) INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
1 - 4 avenue de Bois Préau
92852 RUEIL-MALMAISON
FRANCE

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

M. METHIVIER Alain
25 boulevard Coteaux
92400 RUEIL-MALMAISON FRANCE

M. PLEE Dominique
3 allée du Martin Pêcheur
64140 LONS FRANCE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

22 février 1999



Claude TREUIL

DESCRIPTION

ADSORBANTS ZEOLITQUES AGGLOMERES A FAIBLE TAUX DE LIANT INERTE LEUR PROCEDE D'OBTENTION ET LEURS UTILISATIONS

DOMAINE TECHNIQUE

- 5 Le domaine de l'invention est celui des adsorbants zéolitiques agglomérés à base de zéolite X échangée au baryum ou à base de zéolite X échangée au baryum et au potassium.

TECHNIQUE ANTERIEURE

- 10 L'art antérieur a reconnu que les adsorbants constitués de zéolites X ou Y échangées au moyen d'ions tels que baryum, potassium ou strontium, seuls ou en mélange, sont efficaces pour adsorber sélectivement le paraxylène dans un mélange contenant au moins un autre isomère aromatique en C₈. Les brevets US 3.558.730, US 3.558.732, US 3.626.020 et US 3.663.638 divulguent des adsorbants comprenant des aluminosilicates échangés par du baryum et du potassium qui
15 séparent efficacement le paraxylène d'un mélange d'isomères aromatiques en C₈.

- US 3.878.127 décrit une méthode de préparation d'adsorbants destinés à la séparation des xylènes qui consiste à traiter dans la soude à chaud des agglomérés (zéolite X +liant) de rapport Na₂O/Al₂O₃ strictement inférieur à 0,7 afin de remplacer les cations échangeables de la zéolite (tels que protons ou cations du
20 Groupe IIA) par du sodium préalablement à un échange baryum ou baryum+potassium, l'échange préalable au sodium permettant à une plus grande quantité d'ions baryum ou baryum+ potassium d'être ajoutés à la structure zéolitique.

- Ces adsorbants sont utilisés comme agents d'adsorption dans les procédés en phase liquide, de préférence de type contre-courant simulé similaires à ceux
25 décrits dans US 2,985,589, qui s'appliquent entre autres aux coupes de C₈ aromatiques issues, par exemple, des procédés de dialkylation du benzène, dans les procédés en phase gazeuse.

Les zéolites X échangées au baryum ont de nombreuses autres applications en tant qu'agents d'adsorption parmi lesquelles on peut citer :

- 30 * la séparation de sucres, voir par exemple EP 115.631, EP 115.068,
* la séparation d'alcools polyhydriques (EP 137.063),
* la séparation d'isomères de toluène substitué US 4.642.397 (nitrotoluène),
US 4.940.548 (diéthyltoluène), US 4.633.018 (toluènediamine)
* la séparation des crésols (US 5.149.887).

- 35 Dans les références listées ci-dessus, les adsorbants zéolitiques se présentent sous forme de poudre ou sous forme d'agglomérés constitués majoritairement de zéolite et d'au moins 15 à 20 % en poids de liant inerte .

La synthèse des zéolites X s'effectuant principalement par nucléation et cristallisation de gels de silicoaluminates, on obtient des poudres dont l'emploi à l'échelle industrielle est particulièrement malaisé (pertes de charges importantes lors des manipulations des poudres) et l'on préfère les formes agglomérées granulaires.

5 Ces agglomérés, qu'ils soient sous forme de plaquettes, de billes ou d'extrudés, sont couramment constitués d'une poudre de zéolite, qui constitue l'élément actif et d'un liant destiné à assurer la cohésion des cristaux sous forme de grains. Ce liant n'a aucune propriété adsorbante, sa fonction étant de conférer au grain une résistance mécanique suffisante pour résister aux vibrations et aux mouvements auquel il est
10 soumis au cours de ses divers emplois. Les agglomérés sont préparés par empâtage de poudre de zéolite avec une pâte argileuse, dans des proportions de l'ordre de 80 à 85 % de poudre de zéolite pour 20 à 15 % de liant, puis mise en forme en billes, plaquettes ou extrudés, et traitement thermique à haute température pour cuisson de l'argile et réactivation de la zéolite, l'échange au baryum pouvant
15 être effectué soit avant soit après l'agglomération de la zéolite pulvérulente avec le liant. Le résultat en est des corps zéolitiques dont la granulométrie est de quelques millimètres, et qui, si le choix du liant et la granulation sont faits dans les règles de l'art, présentent un ensemble de propriétés satisfaisantes, en particulier de porosité, de résistance mécanique, de résistance à l'abrasion. Cependant, les propriétés
20 d'adsorption sont évidemment réduites dans le rapport de la poudre active à la poudre et son liant inerte d'agglomération.

Divers moyens ont été proposés pour pallier cet inconvénient du liant d'être inerte quant aux performances adsorbantes, parmi lesquels, la transformation du liant, pour tout ou partie, en zéolite. Cette opération s'effectue facilement lorsqu'on
25 utilise des liants de la famille de la kaolinite, préalablement calcinés à des températures comprises entre 500°C et 700°C. Une variante consiste à mouler des grains de kaolin et à les zéolitiser : son principe est exposé dans "ZEOLITE MOLECULAR SIEVES" de D.W. BRECK, John Wiley and Sons, NEW YORK. Cette technologie a été appliquée avec succès à l'obtention de grains de zéolite A ou X, constitués jusqu'à 95 % en poids de la zéolite elle-même et d'un résiduel de liant non transformé (voir à cet effet US 3.119.660). L'ajout d'une source de silice étant
30 recommandé lorsque l'on veut obtenir une zéolite X ("ZEOLITE MOLECULAR SIEVES", BRECK, p. 320).

FLANK et collaborateurs montrent dans US 4.818.508 que l'on peut préparer
35 des agglomérés à base de zéolite A, X ou Y par digestion de préformes d'argile réactive (obtenue par traitement thermique d'argile non-réactive -telle que halloysite ou kaolinite- dont au moins 50 % en poids se présente sous forme de particules de granulométrie comprise entre 1,5 et 15 μm de préférence en présence d'agent

porogène) avec un oxyde de métal alcalin. Les exemples relatifs à la synthèse d'agglomérés à base de zéolite X montrent qu'il est nécessaire d'ajouter une source de silice, ce qui n'est pas le cas pour préparer des agglomérés à base de zéolite A.

JP-05163015 (Tosoh Corp.) enseigne que l'on peut former des grains de zéolite X à rapport Si/Al faible, inférieur à 1,25, en mélangeant une poudre de zéolite LSX de rapport Si/Al = 1,25 avec du kaolin, de la potasse, de la soude et de la carboxyméthylcellulose. On met en forme par extrusion. Les grains ainsi obtenus sont séchés, calcinés à 600°C pendant 2 heures puis immergés dans une solution de soude et de potasse à 40°C pendant 2 jours.

Ces deux documents enseignent que l'on peut préparer des solides résistants mécaniquement. Néanmoins, les procédés associés sont lourds et pèchent, soit par la durée excessive de réaction, soit par le nombre d'étapes mises en jeu. On peut craindre, d'autre part, que le traitement thermique tel que revendiqué dans JP 05-163015, après l'étape de mise en forme, ne contribue à l'amorphisation du grain et que la digestion caustique qui suit ait pour objet de le recristalliser, ce qui expliquerait la lenteur du procédé.

EXPOSE DE L'INVENTION

La présente invention a pour objet des adsorbants zéolitiques agglomérés constitués d'au moins 90 % de zéolite X de rapport Si/Al tel que $1,15 < \text{Si/Al} \leq 1,5$ dont au moins 90 % des sites cationiques échangeables de la zéolite X sont occupés soit par des ions baryum seuls soit par des ions baryum et des ions potassium, les sites échangeables occupés par le potassium pouvant représenter jusqu'à 1/3 des sites échangeables occupés par baryum+potassium (le complément éventuel étant généralement assuré par des ions alcalins ou alcalino-terreux autres que le baryum (et le potassium)) ainsi qu'un procédé de préparation de ces agglomérés qui comprend les étapes suivantes :

- a) agglomération de poudre de zéolite X avec un liant contenant au moins 80 % en poids d'argile zéolitisable et mise en forme, puis séchage et calcination,
- b) zéolitisation du liant par action d'une solution alcaline,
- c) remplacement d'au moins 90 % des sites échangeables de la zéolite X par du baryum, suivi du lavage et du séchage du produit ainsi traité,
- d) éventuellement remplacement d'au plus 33 % des sites échangeables de la zéolite X par du potassium, suivi du lavage et du séchage du produit ainsi traité,
- e) activation.

L'agglomération et la mise en forme (étape a)) peuvent être réalisées selon toutes les techniques connues de l'homme de l'art, telles que extrusion, compactage, agglomération. Le liant d'agglomération mis en oeuvre à l'étape a) contient au moins 80 % en poids d'argile zéolitisable et peut également contenir d'autres liants

minéraux tels que bentonite, attapulgite, et des additifs destinés par exemple à faciliter l'agglomération ou à améliorer le durcissement des agglomérés formés.

L'argile zéolitisable appartient à la famille de la kaolinite, de l'halloysite, de la nacrite ou de la dickite. On utilise très simplement le kaolin. La calcination qui suit le séchage est menée à une température en général comprise entre 500 et 600°C.

La zéolitisation du liant (étape b) est pratiquée par immersion de l'aggloméré dans une liqueur alcaline, par exemple soude ou mélange de soude et de potasse dont la concentration est de préférence supérieure à 0,5 M. On opère de préférence à chaud, un travail à plus haute température que la température ambiante, typiquement à des températures de l'ordre de 80-100 °C, améliorant la cinétique du processus et réduisant les durées d'immersion. On obtient ainsi aisément des zéolitisations d'au moins 50% du liant. On procède ensuite à un lavage à l'eau suivi d'un séchage.

L'échange au baryum des cations de la zéolite (étape c) s'effectue par mise en contact des agglomérés issus de l'étape b) (ou d)) avec un sel de baryum, tel que BaCl_2 , en solution aqueuse à une température comprise entre la température ambiante et 100 °C, et de préférence comprise entre 80 et 100 °C. Pour obtenir rapidement un taux d'échange en baryum élevé, i-e supérieur à 90 %, on préfère opérer avec un large excès de baryum par rapport aux cations de la zéolite que l'on souhaite échanger, typiquement tel que le rapport $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ soit de l'ordre de 10 à 12 en procédant par échanges successifs de façon à atteindre le taux d'échange visé minimum d'au moins 90 % et de préférence d'au moins 95%. Dans tout le texte les taux d'échange sont calculés en équivalent et non en molarité.

L'échange éventuel au potassium (étape d) peut être pratiqué avant ou après l'échange au baryum (étape c) ; il est également possible d'agglomérer de la poudre de zéolite X contenant déjà des ions potassium.

L'activation (étape e) est la dernière étape de l'obtention des adsorbants selon l'invention. Elle a pour but de fixer la teneur en eau, plus simplement la perte au feu de l'adsorbant dans des limites optimales. On procède de la façon la plus pratique par activation thermique qu'on exécute préférentiellement entre 250 et 300°C.

L'invention concerne également les utilisations des adsorbants zéolitiques décrits ci-dessus comme agents d'adsorption susceptibles de remplacer avantageusement les agents d'adsorption décrits dans la littérature à base de zéolite X échangée au baryum ou à base de zéolite X échangée au baryum et potassium et notamment dans les utilisations listées ci-dessous :

- * la séparation des isomères aromatiques en C₈ et notamment des xylènes,
- * la séparation de sucres,

- * la séparation d'alcools polyhydriques,
- * la séparation d'isomères de toluène substitué tels que nitrotoluène, diéthyltoluène, toluènediamine,
- * la séparation des crésols.

5 L'invention concerne notamment un perfectionnement de procédé de récupération de paraxylène à partir de coupes d'isomères C₈ aromatiques consistant à utiliser comme agent d'adsorption du p-xylène un adsorbant zéolitique selon l'invention mis en œuvre dans de procédés en phase liquide mais aussi en phase gazeuse.

10 On peut ainsi séparer le produit désiré par chromatographie liquide d'adsorption préparative (en batch), avantageusement en lit mobile simulé, c'est-à-dire à contre-courant simulé ou à co-courant simulé, et plus particulièrement à contre-courant simulé.

15 Les conditions opératoires d'une unité industrielle d'adsorption de type contre-courant simulé sont en général les suivantes :

nombre de lits	6 à 30
nombre de zones	au moins 4
température	100 à 250°C,
de préférence de préférence	150 à 190 °C
20 - pression	0,2 à 3 MPa
rapport des débits désorbant sur charge	1 à 2,5
	(par exemple 1,4 à 1,8 pour une unité d'adsorption seule (stand alone)
	et 1,1 à 1,4 pour une unité d'adsorption combinée à une unité de cristallisation)

25 taux de recyclage 3,5 à 12, de préférence 4 à 6

On pourra se référer aux brevets US 2.985.589, US 5.284.992 et US 5.629.467.

30 Les conditions opératoires d'une unité industrielle d'adsorption à co-courant simulé sont en général les mêmes que celles fonctionnant à contre-courant simulé à l'exception du taux de recyclage qui est en général compris entre 0,8 et 7. On pourra se référer aux brevets US 4.402.832 et US 4.498.991.

35 Le solvant de désorption peut être un désorbant dont le point d'ébullition est inférieur à celui de la charge, tel que le toluène mais aussi un désorbant dont le point d'ébullition est supérieur à celui de la charge, tel que le paradiéthylbenzène (PDEB)

La sélectivité des adsorbants selon l'invention pour l'adsorption du p-xylène contenu dans des coupes aromatiques en C₈ est optimale lorsque leur perte au feu

mesurée à 900 °C est comprise en général entre 4,0 et 7,7 %, et de préférence entre 5,2 et 7,7 %. De l'eau et un peu de dioxyde de carbone rentrent dans la perte au feu.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

EXEMPLES

5 Ces exemples font appel à la mesure ou l'appréciation de certaines grandeurs caractéristiques des adsorbants de l'invention.

10 Pour apprécier la sélectivité qu'offre l'adsorbant d'un procédé de séparation du paraxylène, on lui applique un test qui permet la mesure de son pouvoir séparateur entre le paraxylène (PX) et ses isomères C₈ aromatiques (MX, OX), mais aussi entre paraxylène et éthylbenzène (EB), ce qui est important parce que certaines coupes peuvent être riches en éthylbenzène et ne pas l'être en autres isomères C₈, et également entre le paraxylène et le désorbant, parce qu'il est tout aussi important de disposer d'une sélectivité faible PX / désorbant, condition pour que la désorption soit efficace.

15 Le test consiste à immerger un adsorbant (17 g) préalablement activé thermiquement et refroidi à l'abri de l'air, dans 80 g d'un mélange d'aromatiques dissous dans du 2,2,4-triméthylpentane.

La composition exacte du mélange est la suivante :

	PX	2 %
20	MX	2 %
	OX	2 %
	EB	2 %
	toluène (désorbant)	2 %
	2,2,4-triméthylpentane	le reste

25 On procède à l'autoclave à 150°C, pendant 4 heures, durée suffisante pour assurer l'équilibre d'adsorption. Une partie du liquide est alors prélevée, condensée à -30°C et analysée par chromatographie en phase gazeuse. Il est alors possible de remonter aux concentrations dans la phase adsorbée et dans la phase non adsorbée et d'exprimer la quantité de paraxylène adsorbée et les sélectivités en paraxylène par rapport aux autres aromatiques et au désorbant. Le 30 2,2,4-triméthylpentane ne perturbe pas ces résultats, étant très peu adsorbé. Pour les exemples 1 et 2 ci-dessous, le désorbant mis en œuvre est le toluène.

On mesure la sélectivité de l'adsorbant ainsi préparé selon le test décrit ci-dessous :

35 On définit la sélectivité Sél(B/A) d'un adsorbant pour un composé (B) par rapport à un composé (A) comme le rapport des concentrations des composés dans la phase adsorbée divisé par le rapport des concentrations des composés dans la phase non adsorbée à l'équilibre.

L'équation de la sélectivité est la suivante :

$$\text{Sél}(B/A) = \frac{(B)_z / (A)_z}{(B)_s / (A)_s}$$

- 5 où (B)_z et (B)_s représentent les concentrations de B respectivement dans la zéolite et dans la solution,
 où (A)_z et (A)_s représentent les concentrations de A dans la zéolite et la solution.

EXEMPLE 1 : adsorbant témoin

- 10 On agglomère une zéolite NaX industrielle, de rapport Si/Al = 1,25 et de rapport Na/Al = 1, en mélangeant intimement 850 g de poudre de zéolite X, (exprimés en équivalent calciné), 150 g de kaolinite des Charentes (exprimés en équivalent calciné) et 6 g de carboxyméthylcellulose, (adjuvant de rétention destiné à retenir l'eau lors de l'opération d'extrusion) avec la quantité d'eau adéquate pour
 15 l'extrusion. L'extrudé est séché, concassé de manière à récupérer des grains dont le diamètre équivalent est égal à 0,7 mm, puis calciné à 550°C sous courant d'azote pendant 2 h. Sa capacité d'adsorption de toluène, déterminée à 25°C et sous une pression partielle de 0,5, est de 20,2 % ; on l'interprète en volume microporeux de $20,2/0,86 = 0,235 \text{ cm}^3/\text{g}$ (dans le calcul du volume poreux, on considère que la
 20 densité de la phase liquide est identique à la densité du toluène adsorbé, c'est-à-dire 0,86).

- Ce granulé est échangé au moyen d'une solution de chlorure de baryum 0,5 M à 95°C en 4 étapes. A chaque étape, le rapport volume de solution sur masse de solide est de 20 ml/g et l'échange est poursuivi pendant 4 heures à chaque fois.
 25 Entre chaque échange, le solide est lavé plusieurs fois de manière à le débarrasser des excédents de sel. Il est ensuite activé à une température de 250°C pendant 2 h sous courant d'azote.

- Le taux d'échange en baryum est de 97 %. La capacité d'adsorption de toluène est de 14,8 %, assimilée à un volume microporeux de $0,17 \text{ cm}^3/\text{g}$. On mesure également la perte au feu, grandeur importante car elle donne une estimation de l'eau résiduelle présente sur l'adsorbant : on relève ici une perte au feu de 4,5 %. Le volume microporeux mesuré selon la méthode de Dubinin par adsorption d'azote à 77 °K après dégazage sous vide à 250 °C est de $0,22 \text{ cm}^3/\text{g}$, ce qui correspond à une teneur en zéolite dans l'adsorbant de 85 % en poids.

- 35 L'application du test de sélectivité décrit plus haut conduit aux résultats suivants :

Isomères	Sélectivité
PX/OX	2,25
PX/MX	2,12
PX/EB	1,77
PX/Tol	1,52

La quantité de paraxylène adsorbé est égale à 0,054 cm³/g.

EXEMPLE 2 : adsorbant selon l'invention

5 On agglomère une zéolite NaX industrielle, de rapport Si/Al = 1,25 et de rapport Na/Al = 1, en mélangeant intimement 800 g de poudre de zéolite X, (exprimés en équivalent calciné), 150 g de kaolin (exprimés en équivalent calciné), 56 g de silice colloïdale vendue par la société CECA sous la dénomination commerciale Cecasol®30 (et contenant 30 % en poids de SiO₂ et 0,5 % de Na₂O) et 6 g de carboxyméthylcellulose avec la quantité d'eau adéquate pour l'extrusion. L'extrudé est séché, concassé de manière à récupérer des grains dont le diamètre équivalent est égal à 0,7 mm, puis calciné à 550°C sous courant d'azote pendant 2 h. Sa capacité d'adsorption de toluène, déterminée à 25°C et sous une pression partielle de 0,5, est de 19,8 % ; on l'interprète comme correspondant à un volume microporeux de 0,23 cm³/g à partir de la densité du toluène adsorbé, estimée à partir de celle du toluène liquide.

20 200 g de granulés ainsi obtenus sont placés dans un réacteur en verre muni d'une double enveloppe régulée à une température de 100 ± 1°C puis on ajoute 1,5 l d'une solution aqueuse de soude de concentration 100 g/l et laisse le milieu réactionnel sous agitation pendant 3 h. On procède ensuite au lavage des granulés en 3 opérations successives de lavage à l'eau fraîche suivi de la vidange du réacteur. On s'assure de l'efficacité du lavage en mesurant le pH final des eaux de lavage qui doit être compris entre 10 et 10,5.

25 On détermine la capacité d'adsorption de toluène des granulés ainsi obtenus dans les mêmes conditions que celles décrites à l'exemple 1 : 22,5 %, correspondant à un volume microporeux de 0,26 cm³/g, c'est-à-dire un gain de cristallinité d'environ 13 % par rapport aux granulés de l'exemple 1.

30 On procède ensuite à un échange baryum dans des conditions opératoires identiques à celles de l'exemple 1 à l'exception de la concentration de la solution de BaCl₂ qui est de 0,6 M suivi d'un lavage puis d'un séchage à 80 °C pendant 2 h et enfin d'une activation à 250 °C pendant 2 h sous courant d'azote.

Le taux d'échange en baryum de cet adsorbant est de 97,4 %, sa capacité d'adsorption de toluène est de 16,2 % et sa perte au feu de 5,2 %. Le volume microporeux mesuré selon la méthode de Dubinin par adsorption d'azote à 77 °K après dégazage sous vide à 250 °C est de 0,244 cm³/g, ce qui correspond à une teneur en zéolite dans l'adsorbant de 94 % en poids.

L'application du test de sélectivité décrit plus haut conduit à des résultats semblables à ceux obtenus pour l'adsorbant témoin de l'exemple 1 ; la quantité de paraxylène adsorbé est égale à 0,06 cm³/g.

EXEMPLE 3 (comparatif)

On réalise une unité pilote de chromatographie liquide continue comprenant 24 colonnes en série de 1 m de longueur et 1 cm de diamètre, la circulation entre la 24ème colonne et la 1ère se faisant au moyen d'une pompe de recyclage. On charge chacune de ces colonnes avec l'adsorbant préparé à l'exemple 1 et l'ensemble de l'unité (colonnes + tuyauteries+vannes de distribution) est placé dans une étuve à 150 °C.

Suivant le principe de la chromatographie à contre-courant simulé, on avance de 3 colonnes toutes les 6 min à co-courant de la circulation de liquide, l'injection de solvant, le prélèvement d'extrait, l'injection de la charge et le prélèvement du raffinat : 6 colonnes (dont 2 lits) sont comprises entre l'injection de solvant et le prélèvement d'extrait, 9 colonnes (dont 3 lits) sont comprises entre le prélèvement d'extrait et l'injection de charge, 3 colonnes (1 lit) sont comprises entre l'injection de charge et le prélèvement de raffinat et les 6 dernières colonnes se situent entre le prélèvement de raffinat et l'injection de solvant.

On injecte en continu (exprimés aux conditions ambiantes) 7,3 cm³/min de toluène et 5 cm³/min d'une charge constituée de 21 % en poids de paraxylène, 17 % d'éthylbenzène, 44 % de méta-xylène et 18 % d'ortho-xylène.

On prélève en continu 5,4 cm³/min d'extrait et 6,74 cm³/min de raffinat.

Pendant les 2 premières périodes du cycle, la pompe de recyclage débite (à température ambiante) 38,7 cm³/min ; elle débite 45,5 cm³/min pendant la 3ème période, 40,5 cm³/min pendant les 3 périodes suivantes et 45,9 cm³/min pendant les 2 dernières périodes. Le para-xylène est obtenu avec une pureté de 92,2 % et avec un taux de récupération de 98,1 %. La température est de 150 °C et la pression décroît de 30 à 5 bars. On calcule que la productivité de l'adsorbant de 0,034 m³ de para-xylène adsorbé par m³ d'adsorbant et par heure.

EXEMPLE 4 (selon l'invention)

On fait maintenant fonctionner l'unité pilote décrite à l'exemple 3 avec l'adsorbant préparé à l'exemple 2. On observe que l'on peut obtenir la même pureté de para-xylène en augmentant le débit de la charge entrant dans l'unité pilote
5 jusqu'à $5,5 \text{ cm}^3/\text{min}$ (soit une augmentation de 10 %).

Pour ce débit de charge, la quantité de désorbant introduite correspond à un débit de $7,92 \text{ cm}^3/\text{min}$, le temps de permutation est de 5,4 min et la productivité de l'adsorbant est de $0,0374 \text{ m}^3$ de para-xylène adsorbé par m^3 d'adsorbant et par heure.

REVENDEICATIONS

1. Adsorbants zéolitiques agglomérés comprenant au moins 90 % de zéolite X de rapport Si/Al tel que $1,15 < \text{Si/Al} \leq 1,5$ dont au moins 90 % des sites cationiques échangeables de la zéolite X sont occupés soit par des ions baryum seuls soit par des ions baryum et des ions potassium, les sites échangeables occupés par le potassium pouvant représenter jusqu'à 1/3 des sites échangeables occupés par baryum+potassium (le complément éventuel étant généralement assuré par des ions alcalins ou alcalino-terreux autres que le baryum) et au plus 10 % de liant inerte.
2. Adsorbants selon la revendication 1 comprenant au moins 95 % de zéolite X.
3. Adsorbants selon la revendication 1 ou 2 dont le taux global d'échange en baryum seul ou en baryum+potassium est supérieur ou égal à 95 %.
4. Adsorbants selon la revendication 1 à 3, dont la perte au feu mesurée à 900 °C est comprise entre 4,0 et 7,7 % et de préférence entre 5,2 et 7,7 %.
5. Procédé d'obtention des adsorbants tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 4 comprenant les étapes suivantes :
 - a) agglomération de poudre de zéolite X avec un liant contenant au moins 80 % en poids d'argile zéolitisable et mise en forme, puis séchage et calcination,
 - b) zéolitisation du liant par action d'une solution alcaline,
 - c) remplacement d'au moins 90 % des sites échangeables de la zéolite X par du baryum, suivi du lavage et du séchage du produit ainsi traité,
 - d) éventuellement remplacement d'au plus 33 % des sites échangeables de la zéolite X par du potassium, suivi du lavage et du séchage du produit ainsi traité,
 - e) activation,
 l'échange éventuel au potassium (étape d) pouvant être pratiqué avant ou après l'échange au baryum (étape c).
6. Procédé d'obtention d'adsorbants selon la revendication 5 caractérisé en ce que l'activation à l'étape e) est une activation thermique exécutée à une température de 250 à 300 °C.
7. Procédé d'obtention d'adsorbants à liant zéolitisable selon la revendication 5 ou 6 caractérisé en ce que la solution alcaline de l'étape b) a une concentration d'au moins 0,5 M.
8. Procédé de récupération de paraxylène à partir de coupes d'isomères C₈ aromatiques en phase liquide, par adsorption du paraxylène au moyen d'un adsorbant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 en présence d'un désorbant.

9. Procédé de récupération de paraxylène selon la revendication 8 de type lit mobile simulé.

10. Procédé de récupération de paraxylène selon la revendication 9 de type contre-courant simulé.

5 11. Procédé de récupération de paraxylène selon la revendication 9 de type co-courant simulé.

10 12. Procédé de récupération de paraxylène à partir de coupes d'isomères C₈ aromatiques en phase gazeuse, par adsorption du paraxylène au moyen d'un adsorbant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 en présence d'un désorbant.

13. Procédé de récupération de paraxylène selon l'une quelconque des revendications 8 à 12 dans lequel le désorbant est le toluène ou le paradiéthylbenzène.

15 14. Procédé de séparation de sucres mettant en œuvre un adsorbant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.

15 15. Procédé de séparation d'alcools polyhydriques mettant en œuvre un adsorbant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.

20 16. Procédé de séparation d'isomères de toluène substitué tels que nitrotoluène, diéthyltoluène, toluènediamine, mettant en œuvre un adsorbant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.

17. Procédé de séparation des crésols mettant en œuvre un adsorbant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.